

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.08.009

钢表面多元共渗技术的研究现状及展望

张敏敏¹, 吕关仁², 孟现本², 田立翔³, 李文博⁴, 李鹏飞¹, 张琪^{5*}

(1. 中国铁路济南局集团有限公司 科学技术研究所, 山东 济南 250001; 2. 中国铁路济南局集团有限公司 工务部, 山东 济南 250001; 3. 淄博济铁工务轨道装备制造有限公司 技术部, 山东 淄博 255030; 4. 中国铁路济南局集团有限公司 淄博工务段, 山东 淄博 255020; 5. 中国铁道科学研究院集团有限公司 铁道科学技术研究发展中心, 北京 100081)

摘要: 多元共渗技术是一种有效提高钢表面性能的方法, 具有适应性高、可控性好、渗层多样性的优点。该技术可获得具有高耐腐蚀性、高耐磨性、高强度等性能的渗层。本文概述了目前多元共渗工艺的研究现状, 简述了渗入元素的研究趋势, 进一步分析了催渗剂的发展现状, 并对多元共渗技术的发展提出了建议。

关键词: 多元共渗; 钢; 渗入元素; 催渗剂

中图分类号: TQ156.8 **文献标识码:** A

Research status and prospects of multi-element penetration technology for steel surface

Zhang Minmin¹, Lyu Guanren², Meng Xianben², Tian Lixiang³, Li Wenbo⁴,
Li Pengfei¹, Zhang Qi^{5*}

(1. Technology Research Institute, China Railway Jinan Group Co., Ltd., Jinan 250001, China;
2. Works Department of China Railway Jinan Group Co., Ltd., Jinan 250001, China; 3. Technology Department of Zibo Jitie Track Equipment Manufacturing Co., Ltd., Zibo 255030, China;
4. Zibo Railway Section, China Railway Jinan Group Co., Ltd., Zibo 255020, China; 5. Railway Science China&Technology&Development Center, Academy Railway Sciences Co., Ltd., Beijing 100081, China)

Abstract: Multi-element penetration technology is an effective surface modification method to improve the surface properties of steel, which has the advantages of good adaptability, controllability and various permeating layers. Multi-element penetration technology can obtain permeating layers with high corrosion resistant, high wear resistant, high strength and other properties. In this paper, the research status of the multi-element penetration technology was summarized, the research trend of the element of penetration was stated, the development status of the accelerant agent was further analyzed, and the development direction of the multi-element penetration was proposed.

Keywords: multi-element penetration; steel; element of penetration; accelerant agent

收稿日期: 2022-09-10

修回日期: 2022-09-22

作者简介: 张敏敏(1989—), 男, 硕士, 工程师, email: 306942844@qq.com

*通信作者: 张琪, email: zhangqi_0211@163.com

基金项目: 中国铁路济南局集团有限公司科技研究开发计划(2022G11)

作为当前应用价值最大、社会效益最高的金属之一,钢因其塑韧性优良、平面各向同性高、切削加工成型容易等优点,而被广泛应用在轨道交通、车辆、船舶、航空航天、兵器、电力等行业^[1-2]。随着“材料基因组计划”的提出,机器学习、高通量材料集成技术的引入、各种材料复合技术的迅猛发展及新型淬火—碳分配—回火工艺的等新技术新工艺的日趋完善及应用^[3-5]。一批具有低密度、高强韧性、高耐磨性及耐高温性能的高强钢、耐热钢、耐磨钢得以研发,并作为铝、镁、铬及其合金的重要升级而在精密齿轮、高端轴承、火箭发动机壳等高端制造业,在高温、高压、风沙等严苛环境,在和谐号、复兴号及新能源汽车轻量化车体、“节能减排”提高超临界发电机组效率中发挥重要作用^[5-7]。

然而在服役过程中,因受到风沙冲蚀、雨水冲刷、大气、海洋及核辐射等环境中的 Cl^- 、

SO_2 、 CO_2 、次生污染物(如 O_3)、杂质介质及材料中元素偏聚、位错集聚、晶粒形态、组织不均匀分布等的作用,而引起的化学腐蚀、电化学腐蚀、微生物腐蚀及应力腐蚀等多种腐蚀形式,严重影响钢材的服役寿命,引起钢材的失效破坏^[8-9]。研究表明,2014年我国腐蚀成本为21278.2亿人民币,占当年国民生产总值的3.34%,每3 s中就有5吨钢因腐蚀问题被销毁^[10]。腐蚀问题已经严重影响经济社会发展,造成严重的经济损失和安全隐患,因此采用必要的技术手段提高钢材的耐蚀及其他性能已迫在眉睫。

作为解决方案之一,多元共渗技术通过将 Re-S-C-N-V-Nb 等多种元素根据实际需求渗入工件表面,在工件表面形成具有目标性能可设计的涂层,实现与基体的扩散性结合,具有适应性高、可控性好、渗层多样性的优点,可获得高耐候性、高耐磨性、高强度的表面涂层^[11-12]。但随着使用环境的进一步苛刻,对材料的使用寿命、服役时间和安全系数的要求进一步提高,同时为了更好的推广及应用,对成本的低廉化、生产的高效化也提出了进一步的要求。如何获得高的机械性能、高寿命的共渗涂层及优化生产工艺成为研究的方向。本文概述了当前多元共渗技术工艺的研究现状,简述了多元共渗技术渗入元素的研究趋势,并进一步分析了催渗剂的发展现状,以期对多元共渗技术的进一步研究和应用有一定的启发。

1 多元共渗工艺

多元共渗技术通过工艺上的优化设计,达到扩散激活能的降低,实现降低扩散温度,节约扩散时间的效果。其渗入原子以间隙及金属间化合物的形式与基体组织有机结合形成稳定而致密的界面结构。具有渗速快、渗层性能好的优点。可显著改善钢表面耐候、耐磨、耐高温、抗氧化性能。其实现工艺主要有气体多元共渗、粉末多元共渗、双辉离子多元共渗^[11-13]。随着对材料表面硬度、耐磨性及耐候性等性能要求的逐步提高,单一多元共渗的局限性越来越大,诸如喷丸预处理+多元共渗、激光硬化+多元共渗、亚温淬火+多元共渗等复合工艺得以研究^[14-16]。

1.1 气体多元共渗

气体多元共渗是在高温作用下共渗炉中的液体渗剂逐渐气化,处于气态的共渗元素在材料的奥氏体温度或者铁素体温度同时渗入材料基体,在不影响基体材料自身性能的前提下,实现对材料表面的改性^[16]。Wu等人^[17]对C、N元素的扩散行为进行了研究,研究表明气体多元共渗主要以C、N共渗为主,C原子小,扩散速度快,但是其在Fe中的溶解度却小于N,所以在气体多元共渗时,C原子先饱和,其析出弥散超细小的C化物,会促进N的扩散,而N原子渗入又会反过来促进C原子渗入,实现彼此相互催渗。胡松飞等人^[12]对Q235钢气体多元共渗试样进行了电化学试验与中性盐雾腐蚀试验,给出了盐雾腐蚀时间参数与电化学测定参数之间的定量关系,采用电化学极化测试参数数据,结合微观组织分析,推导出定量计算中性盐雾腐蚀等级时间公式。章敬保^[18]运用第一性原理中价电子理论(EET)和“双电层”模型揭示了气体多元共渗的腐蚀机理,研究发现Fe-N化合物的最强键上的价电子数(n_a)、最强键上的价能(E_a)都远远大于 $\alpha\text{-Fe}$ 的 n_a 、 E_a 。Fe-N化合物层的费米能高于Ni层的费米能。

1.2 粉末多元共渗工艺

粉末多元共渗采用粉末固体材料为渗剂,在加热过程中,粉末渗剂不断活化,释放活性原子,渗入基体表面,生成共渗层^[19]。作为重要的影响因素,共渗时间对粉末共渗的作用一直是研究的热点,相关研究表明,共渗温度为900℃,共渗时间为4~8 h时,B-Ni共渗层会随时间的延长而逐渐增厚^[20]。NaCl

溶液浸泡作用对共渗性能的影响也得以研究,相关实验结果表明,经NaCl溶液浸泡后,C原子能够富集,形成一定的富碳层,共渗层耐候性得以提高^[21]。华南理工大学的熊成采用B-K-Ni-Al₂O₃-CD多元共渗工艺,通过合理调配添加的Ni含量,发现Ni粉的加入能够有效调控渗硼过程的硼势,抑制FeB相的生成,增加渗层致密性,获得性能更优的渗层^[22]。

1.3 双辉离子多元共渗工艺

双辉离子多元共渗(DGPSA)是由我国科学家首创的,其在低真空的环境中,利用气体辉光放电产生的等离子体,实现共渗剂电离,活性离子扩散到基材表面,形成具有特殊物理化学性能的合金层。共渗元素含量有较宽的变化范围,合金层厚度可达到数百微米^[23]。

南京航空航天大学的陈鹏飞采用双辉等离子多元共渗技术制备Al-Y-Si氧化物与Al₂O₃-SiO₂复合涂层,并对其组织及性能进行评价,结果表明在500℃下制备的涂层连续致密,界面没有孔洞和裂纹等缺陷,涂层与基体结合良好,其结合力为66.8 N,涂层的耐腐蚀性和抗热震性能也最佳,如图1所示为不同Y含量材料的极化曲线^[24]。

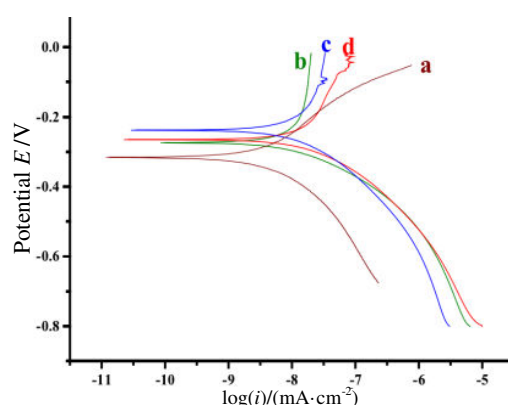


图1 Y含量不同的材料的极化曲线(a) 0%, (b) 5%, (c) 10%, (d) 20%^[24]

Fig.1 Polarization curves of materials with different Y content(a) 0%, (b) 5%, (c) 10%, (d) 20%^[24]

缪斌等^[25]进行了42CrMo钢离子氮碳氧多元共渗并对其动力学进行分析,研究结果表明离子氮碳氧多元共渗后氮原子的扩散系数比传统离子氮碳共渗工艺提高2倍以上,离子氮碳氧多元共渗中氮原子的扩散激活能从传统离子氮碳共渗的56.12 kJ/mol降低到25.27 kJ/mol。此外双辉复合技术也得

以研发,Wan等^[26]采用织构化+双辉技术对45钢进行表面铬/钼共渗。结果表明,表面为织构化和合金化结合,在贫油/干摩擦条件下获得较低的摩擦因数以及良好的耐磨性。图2为双辉技术原理图。

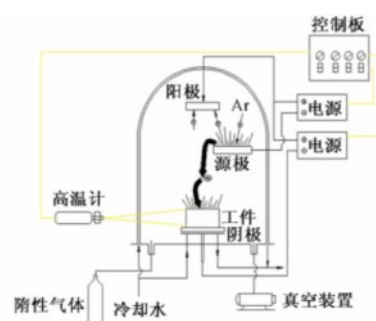


图2 双辉技术原理^[23]

Fig.2 Schematic diagram of DGPSA^[23]

1.4 复合多元共渗工艺

随着钢在使用过程中环境变化多样化、应力应变复杂化,人们对其性能与稳定性的要求与日俱增,传统的单一表面处理方法已无法满足当前需求。通过将两种或者两种以上的表面技术加以优化组合,实现优势互补,发挥协同增强效应,形成具有增强或者互补作用的镀覆层成为研究的热点^[27]。西南交通大学的蒋小龙对50CrVA钢采用亚温淬火+回火+多元共渗复合处理新工艺,复合工艺处理后在保证足够的抗拉强度、屈服强度前提下,实现了低温冲击韧性、疲劳强度和抗腐蚀性能的大幅度提高^[16]。在离子多元共渗复合工艺方面,相关专家也进行了研究,文献^[28]采用双辉离子多元共渗+渗碳+淬火+回火复合工艺,发现W-Mo-Y合金层经过500℃高温回火,出现“二次硬化”。稀土Y元素的加入,可提高渗层的表面硬度、回火硬度及红硬性。郑铖武等^[29]采用表面喷丸诱导低温B-Cr-Re共渗,如图3所示。

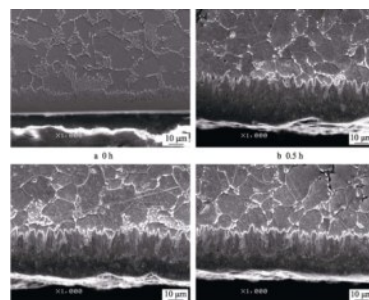


图3 650 °C共渗基体表面B-Cr-Re组织的微观形貌^[29]

Fig.3 Micromorphology of B-Cr-Re structure on the substrate surface at 650 °C^[29]

可以看到,随着共渗时间的延长,B-Cr-Re 共渗涂层更加致密、均匀、连续,平均深度约为 12、21、24 和 22 μm 。

1.5 几种多元共渗工艺对比

表 1 为几种工艺的对比分析。由表 1 可以看出,在几种多元共渗工艺中,粉末多元共渗热传导速率慢,效率低,且其共渗过程中渗剂、催渗剂用量较大,对环境污染较大,工作环境差。气体多元共渗技术

共渗温度低,时间短,工件在处理过程中变形小,生产成本低,废气在空气中可以完全燃烧,对环境无污染,但其渗层较薄,不适合重载条件下的零部件。离子多元共渗技术具有渗速快,表面质量好且欲渗金属源极可以重复使用等优点。但是相比上述两种工艺,其成本高,共渗工艺复杂。而复合多元共渗工艺,可以综合应用多种技术的优势,实现优势互补,达到更符合设计要求的涂层结构和工艺方案。

表 1 不同工艺的优缺点及应用范围^[16,23,27]

Tab.1 Advantages, disadvantages and application scope of different processes^[16,23,27]

工艺技术	优点	缺点	应用范围
粉末多元共渗	渗层均匀,成本低	效率低,环境污染大,工作环境差	多应用于石油、化工等领域中作业的零件等腐蚀严重的环境
气体多元共渗	温度低、成本低、无污染变形小	渗层薄	在铁路、汽车配件及零部件、机车车辆等腐蚀较差的领域
离子多元共渗	渗速快、渗层质量好,无污染	成本高、工艺复杂	应用广泛,理论上,所有导电金属元素都可作为渗入元素和基体
复合多元共渗	综合性能优	要进行工艺的复合,所以实施起来较单一共渗要复杂	应用广泛

2 多元共渗渗入元素

多元共渗技术实质是通过将多种活性原子渗入零件表面,达到多种元素的叠加效益,实现了多种元素的优势互补,相互促进,从而弥补单元素的不足,获得综合性能优异的界面性能。根据共渗元素的不同,可将多元共渗分为单纯金属或非金属多元共渗、金属+非金属复合多元共渗及稀土多元共渗。其中单纯金属或非金属多元共渗为传统共渗技术,近年来金属+非金属复合多元共渗及稀土多元共渗凭借其在提高多元共渗渗层质量及优化共渗工艺方面的优势而成为研究的焦点^[24,28-29]。

2.1 单纯金属或非金属多元共渗

金属元素例如 Al、Ni、Cr 耐腐蚀性能好,Mn、Mo 具有良好的耐磨性能,W、Ti 有高的高温稳定性及蠕变性能,V、Nb 的加入可以增强钢表面的抗氧化及耐热疲劳性能,此外金属元素之间、金属元素与 C、N 等非金属元素可以形成稳定的化合物,改变钢表面的微观结构,从而改善钢表面的综合力学性能^[30-32]。而非金属元素目前主要是 C、N、O、S、B 的加入,通过与基体反应形成 Fe-C、Fe-N、Fe-S 及 Fe-B 化物等金属间化合物,从而实现钢表面的改性^[16,27,33]。近年来随着等离子共渗技术的发展,特别

是如加弧辉光离子渗金属、空心阴极放电制备纳米粉等技术的开发及应用。几乎实现了所有金属元素(如 Mo、Ni、Ti、Zr、Nb、Cr、Ta、W 等)的扩渗^[34]。而低温气体多元共渗技术凭借较低的共渗温度、较短的共渗时间,所带来的高效化和成本低廉化而在气体 C、N、O、S 共渗方面表现出卓越的价值^[35]。

2.2 金属+非金属复合多元共渗

然而单纯金属多元共渗的显著问题是渗入合金元素扩散速度慢,所以金属共渗需要较高的温度和较长的保温时间,且共渗金属多为 Ni、Cr、V、Nb 等金属,花费较高^[30-32]。而非金属多元共渗容易出现渗层较脆、受冲击易开裂剥落且厚度难以控制等问题^[16,27]。所以进一步研究金属+非金属复合多元共渗技术,实现彼此的优势互补,将更有利于多元共渗技术的推广及应用。樊新民等^[36]研究发现,随着 Ni 元素的增加,渗硼层的致密度和厚度都显著增加,主要有 Fe₂B、Ni₄B₃ 和 Ni₃₁ 相组成。王小红等人^[37]在 N80 钢表面进行 C、N、O、Cr 多元共渗处理,并对其组织及耐候性能进行了研究,结果表明,靠近基体处有 70 μm 的 Cr-O 层及 15 μm 的 N 化物层,自腐蚀电位正移 320 mV。太原理工大学的刘燕萍^[38]采用双辉复合渗镀技术在碳钢表面制备了具有良好膜/基结构的 TiN/Ti 涂层,通过 Ti 的过渡层的作用,可有

效降低残余内应力,使渗镀层与基体能实现良好地结合。另一方面随着TiN沉积层和基体的成分的差距以及热膨胀系数的差距的减少,使表面TiN沉积层具有了强有力的支撑体。

2.3 稀土多元共渗

随着稀土元素的加入可加速共渗介质的电离,获得更多的活性原子,而大量活性原子会围绕稀土元素生成“气团”,形成高的浓度差,有效促进共渗元素向基体扩散,此外稀土的加入也能增加材料内部空位、位错等微观晶体缺陷,增加材料表面能,有利于活性原子的吸附和扩散,从而实现催渗的效果,加速共渗进程的进行^[39-40]。广西大学的黄双健在65Nb基体钢表面进行N-C-V-Mo-Re多元共渗。发现多元共渗层组织连续致密而厚度均匀,组织组成成为细小的等轴晶,物相组成主要为VN、Mo₂N、V₈C₇、Mo₂C,由硬质相构成的共渗层表面硬度可达2656.3 HV,经多元共渗后获得更好的耐磨性能如图4所示^[40]。Gao等^[41]对Q235钢进行了W-Mo-Y多元共渗处理。发现W、Mo含量由外向内依次递减,元素Y主要分布在晶界,形成大量弥散分布的N化物。通过对渗层元素的分布的研究,稀土元素(Y)的加入对W、Mo原子扩散激活能和扩散系数的影响也被证实,稀土(Y)的加入使Mo原子在渗层中的扩散系数平均增大1.89倍。使钼原子在渗层中离表面12~15、24~25、35~36 μm处钼原子扩散激活能分

别降低了5737.72、6511.72和7853.38 J/mol^[42]。

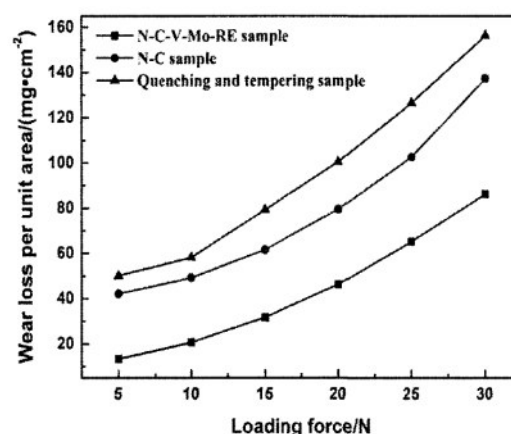


图4 试样单位面积磨损量随载荷变化关系^[40]

Fig.4 Relationship between wear loss per unit area of the samples and loading force^[40]

2.4 不同元素共渗对比

如表2所示,金属多元共渗根据目标性能要求,合理选择不同优异性能的金属元素作为共渗元素,但是其扩散速度慢,且在金属元素选择中多为价格较高的稀有金属或者过渡金属,价格较高。非金属多元共渗,多为NH₃、N₂成本低,但是其渗层较脆,容易脱落。金属+非金属多元共渗实现了两者的优势互补,有利于获得质量较好的层。稀土的添加可达到催渗的效果,提高共渗速度、共渗效率和共渗质量。

表2 不同元素的优缺点及应用范围^[16,27,30,39-40]

Tab.2 Advantages, disadvantages and application scope of different elements^[16,27,30,39-40]

工艺技术	优点	缺点	应用范围
金属多元共渗	渗层结构可控性好,目标设计性好	效率低,成本高	应用广泛,可根据具体目标进行元素种类的优化组合
非金属多元共渗	温度低、成本低	渗层较脆、受冲击易开裂剥落且厚度难以控制	非金属渗层较薄,一般应用于对性能要求不高的场所
金属+非金属多元共渗	渗层质量好	成本较高,工序较多	应用广泛
稀土多元共渗	共渗速度快,共渗效率高,渗层质量好	环境污染,影响身体健康	一般应用于对渗层性能要求高的场所

3 多元共渗催渗剂

常规多元共渗技术存在共渗时间长、共渗温度高、共渗效率低及共渗层性能较差等问题。为了高效的获得具有优良耐磨、耐候、耐高温等性能的改性层,国内外专业从多个方面进行了研究,目前主要有化学催渗与物理催渗两种方法,其中采用催渗剂加速共渗反应进行成为最有效的方法之一。目前多元

共渗技术主要采用化学催渗和稀土催渗^[40-43]两种。

其中化学法主要是采用在渗剂或气氛中添加诸如氯化物、氟化物以及碘化物等强腐蚀性物质的方法来实现。在多元共渗过程中这些强腐蚀性物质可以腐蚀、活化工件表面,增强共渗元素的吸附,从而实现催渗^[43]。西北工业大学的李轩研究了使用不同种类催化剂(NaF, NH₄F, NH₄Cl, NaBr 和 NaCl)对Nb-Ti-Si-Cr基超高温合金表面Si-Zr-Y共渗层组织

的作用。结果发现,采用NaF和 NH_4F 作为催渗剂时获得的共渗层较厚、组织致密,而采用 NH_4Cl 、NaBr和NaCl时制备的共渗层较薄且表面分布有大量的微孔以及 ZrO_2 和 HfO_2 氧化物^[44]。而稀土催渗的机理的解释较为复杂,主要有促进渗剂分解效应(促进渗剂“断键”作用、强还原性作用)、“活性中心”效应、“气团通道”效应及提高空位浓度效应^[40]。此外金属Ti的催渗作用也被研究,在Ti的作用下可以显著增强合金元素向表面富集的趋势,有利于表面合金化,其作用机制与钛氮化物的形成、不稳定态时氮化物的释放及钛的正离子轰击表面造成晶体缺陷浓度增加、表面能增加有关^[45]。

4 展望

随着我国工业化步伐的加快,新钢种的不断开发应用,高端制造业的蓬勃发展及服役环境进一步复杂严酷。传统的多元共渗工艺逐渐遇到瓶颈,限制了其应用的空间及维度,多角度对当前技术进行优化或者革新,研发新型多元共渗技术,将是现在及未来的重要研究趋势。

(1)多元共渗技术工艺方面。从优化热输入方面,改善当前箱式加热为感应加热,实现稳定高效的热输入;从改进激发活化粒子方式入手,考虑引入能量更高更为集中的激光热源和电子束热源;从复合多元技术角度出发,研究预处理+多元共渗+后处理的关系,确定合理的技术组合方案;从模拟计算角度考虑,可采用ABQ/AUS/ANSYS等软件进行前期温度场模拟,获取有指导意义的技术参数,降低盲目试验带来的成本、时间、精力浪费。

(2)多元共渗元素及催渗剂方面。将计算机模拟仿真技术纳入多元共渗元素成分设计中来,通过第一性原理分子动力学模拟计算界面结合能,确定合理的成分梯度;引入“机器学习”,“高通量计算”技术,设计合理的元素搭配及催渗剂的选择;采用细晶化、纳米化共渗材料,提高活化效率,优化共渗层组织结构;进一步研究金属+非金属多元共渗相互催渗作用,降低对催渗剂的依赖;研发并使用催渗效果更好,活化效率更高,但是投入较少的更具性价比的催渗剂。

参考文献

[1] Elabbasy H M, Gadow H S. Study the effect of expired

tenoxicam on the inhibition of carbon steel corrosion in asolution of hydrochloricacid[J]. Journal of Molecular Liquids, 2021(321): 114-118.

- [2] Kubzová M, Kiv V, Urban V, et al. Corrosive environment factors and their influence on the development of weathering steel corrosion products[J]. Key Engineering Materials, 2020(832): 137-146.
- [3] Wang X D, Zhong N, Hsu T. Novel ultrahigh-strength nanolath martensitic steel by quenching-partitioning-tempering process[J]. Journal of Materials Research, 2009, 24(1): 260-267.
- [4] Dima A, Bhaska R L S, Becke E R C, et al. Informatics infrastructure for the materials genome initiative[J]. JOM: The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society, 2016, 68(8): 2053-2064.
- [5] 牛艳娥, 赵芑沛, 李宁, 等. 国内外超高强度钢的研究现状及应用[J]. 兵器装备工程学报, 2021, 42(7): 274-279.
- [6] Gao W, Crowther D, Francis A J, et al. Microstructure and mechanical properties of laser welded S960 high strength steel[J]. Materials & Design, 2015(85): 534-548.
- [7] 张新, 蔡文河, 杜双明, 等. Snicro耐热钢的研究现状及应用前景[J]. 机械工程学报, 2019, 43(1): 1-7.
- [8] Sim S, Cole I S, Bocher F, et al. Investigating the effect of salt and acid impurities in supercritical CO_2 as relevant to the corrosion of carbon capture and storage pipelines [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2013, 17: 534-543.
- [9] 郑凯锋, 张宇, 衡俊霖, 等. 国内外耐候钢腐蚀疲劳试验技术发展[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2021, 53(3): 1-10.
- [10] 姜军, 王军阳, 金武俊, 等. 带肋钢腐蚀及其防腐蚀技术研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2021, 41(4): 339-449.
- [11] Alphonas J, Mukherjee S, Raja V S. Study of plasma nitriding and nitrocarburising of AISI 430F stainless steel for high hardness and corrosion resistance[J]. Corrosion Engineering, Science and Technology, 2018, 53(31): 478-486.
- [12] 胡松飞, 高国庆, 杨川. Q235钢气体多元共渗中性盐雾试验时间定量计算的讨论[J]. 材料保护, 2016, 49(3): 27-32.
- [13] Michal K, Natalia M, Poplawski M. Two-stage gas boriding of NISI1 in $\text{N}_2\text{-H}_2\text{-BCl}_3$ atmosphere [J]. Surface & Coatings Technology, 2014, 244(15): 78-86.
- [14] 钟厉, 杨再强, 韩西. 喷砂预处理与离子氮碳氧硫复合工艺[J]. 金属热处理, 2013, 38(2): 112-114.
- [15] 王存山, 韩立影. 激光硬化和渗氮复合处理38CrMoAl

- 钢组织与性能[J]. 材料热处理学报, 2014, 35(32): 216-220.
- [16] 蒋小龙. 50CrVA 钢亚温淬火和多元共渗复合工艺及组织性能探索[D]. 成都: 西南交通大学, 2012.
- [17] Wu D, Kahn H, Dalton J C, et al. Orientation dependence of nitrogen supersaturation in austenitic stainless steel during low-temperature gas-phase nitriding[J]. *Acta Materialia*, 2014, 79(41): 339-350.
- [18] 章敬保. Fe-N 化合物与复合处理层抗腐蚀机理及组织性能研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2017.
- [19] Li X, Zhao Z F, Shan D D, et al. Effect of pulse frequency on solid boronizing process of Cr12MoV steel[J]. *Heat treatment of metals*, 2018, 43(4): 208-212.
- [20] Aneta B, Aleksandra P, Poplawska M, et al. Effect of laser modification of B-Ni complex layer on wear resistance and microhardness[J]. *Optics & Laser Technology*, 2015, 72: 116-124.
- [21] Wang B, Xue W B, Wu Z L. Influence of discharge time on properties of plasma electrolytic borocarbided layers on Q235 low-carbon steel[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2015, 168: 10-17.
- [22] 熊成. 镍对渗硼层组织和性能的影响[D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- [23] 谢瑞珍, 周宏伟, 邹娟娟, 等. 双辉等离子表面合金化改善钢铁耐蚀和耐磨性的研究现状[J]. *腐蚀与防护*, 2015, 36(12): 1174-1179.
- [24] 陈腾飞. Al-Y-Si 氧化物涂层与 Al_2O_3 - SiO_2 复合涂层的双辉技术制备与性能研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2015.
- [25] 缪斌, 刘晗, 范琪, 等. 42CrMo 钢离子氮碳氧多元共渗及动力学分析[J]. *材料热处理学报*, 2016, 37(8): 184-188.
- [26] Wan Y, Xiong D S, Li J L. Cooperative effect of surface alloying and laser texturing on tribological performance of lubricated surface [J]. *Journal Central South University Technology*, 2010(5): 906-910.
- [27] 张鹏飞. 不同表面处理工艺对高强螺栓钢组织及性能的影响[D]. 成都: 西南交通大学, 2014.
- [28] 吴宏观, 蔡航伟, 马志康, 等. 钨钼钨共渗强化层回火硬度及红硬性[J]. *中国表面工程*, 2012, 25(2): 63-68.
- [29] 郑斌武, 王泽力, 王大政, 等. 碳钢表面喷丸诱导低温 B-Cr-Re 共渗研究[J]. *表面技术*, 2020, 49(5): 293-298.
- [30] Zhang L Y, Peng C T, Guan J T, Lv P, et al. Nanocrystalline Cr-Ni alloying layer induced by high-current pulsed electron beam[J]. *Nanomaterials*, 2019(9), 74-78.
- [31] Zhang C, Peng L, Jie C, et al. Enhanced corrosion property of W-Al coatings fabricated on aluminum using surface alloying under high-current pulsed electron beam [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2017(723): 258-265.
- [32] 张凌燕. 钛基/镍基材料脉冲电子束表面合金化及强化机制研究[J]. 南京: 南京理工大学, 2019.
- [33] Kulka M, Makuch N, Piasecki A. Nanomechanical characterization and fracture toughness of FeB and Fe₃B iron borides produced by gas boriding of Armco iron [J]. *Surface & Coatings Technology*. 2017, 325: 515-532.
- [34] 徐重. 等离子表面冶金技术的现状与发展[J]. *中国工程科学*, 2002, 4(2): 36-41.
- [35] 胡松飞. 气体多元共渗层电化学腐蚀与盐雾腐蚀间定量关系研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2012.
- [36] 樊新民, 高洁, 宋锦柱, 等. 铬和镍对中碳钢渗硼层组织和生长动力学的影响[J]. *材料热处理学报*, 2014, 35 (11): 190-194.
- [37] 王小红, 闫静, 陈小时, 等. N80 钢表面碳、氮、氧、铬共渗层的组织及耐腐蚀性能[J]. *机械工程材料*, 2010, 34(8): 54-56.
- [38] 刘燕萍. 双辉复合渗镀氮化钛陶瓷层及其等离子体特性的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2006.
- [39] Yan M. F. Effect of lanthanum rare earth addition on low temperature plasma nitriding[J]. *International Heat Treatment and Surface Engineering*, 2007, 1(3): 114-117.
- [40] 黄双健. 65Nb 基体钢 N-C-V-Mo-RE 多元共渗研究[D]. 南宁: 广西大学, 2016.
- [41] Gao Y, Wang C L, Li B, et al. Research on W-Mo-Y Multi-Elements Co-Diffusion Treatment and Plasma Nitriding[J]. *Materials Science Forum*, 2011, 704-705: 1146-1151.
- [42] 高原, 张维, 李冰, 等. 稀土(钇)对钨钼原子扩散系数的影响[J]. *稀有金属材料*, 2012, 41(12): 2054-2156.
- [43] 安峻岐, 刘新继, 何鹏. 渗碳与碳氮共渗催渗技术的发展与现状[J]. *金属热处理*, 2007, 32(5): 78-82.
- [44] 李轩, 郭喜平. 催化剂 Nb-Ti-Si-Cr 基超高温合金表面 Si-Zr-Y 共渗层组织的影响[J]. *金属学报*, 2012, 48(11): 1394-1402.
- [45] 钟厉, 王帅峰, 门昕皓, 等. 38CrMoAl 钢钛催渗等离子氮化工艺研究[J]. *表面技术*, 2021, 50(12): 159-166.